



(19) RU (11) 2 221 836 (13) С1
(51) МПК⁷ С 10 G 21/00, 21/20

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2002119045/04, 15.07.2002
(24) Дата начала действия патента: 15.07.2002
(46) Дата публикации: 20.01.2004
(56) Ссылки: US 4125458 A, 14.11.1978. US 3661772 A, 09.05.1972. DE 1269272, 30.05.1968. SU 431151, 05.06.1974. SU 154351, 10.11.1963.
(98) Адрес для переписки:
187110, Ленинградская обл., г. Кириши, ш.
Энтузиастов, 1, ООО "Производственное
объединение "Киришинефтеоргсинтез",
Техн.директору Г.Д.Залищевскому

(72) Изобретатель: Гайле А.А.,
Залищевский Г.Д., Семенов Л.В., Варшавский
О.М., Колдобская Л.Л., Кайфаджян
Е.А., Хадарцев А.Ч.
(73) Патентообладатель:
Общество с ограниченной ответственностью
"Производственное объединение
"Киришинефтеоргсинтез"

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ВАКУУМНЫХ ГАЗОЙЛЕЙ С ОДНОВРЕМЕННЫМ ПОЛУЧЕНИЕМ СЫРЬЯ ДЛЯ
ПРОИЗВОДСТВА ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

(57) Реферат:
Изобретение относится к нефтеперерабатывающей промышленности и может быть использовано для очистки вакуумного газоля от ароматических углеводородов, гетероатомных соединений и соединений тяжелых металлов с целью получения высококачественного сырья для процессов гидрокрекинга и каталитического крекинга. Одновременно может быть получен ароматический концентрат с индексом корреляции более 120 и являющийся высококачественным сырьем для производства технического углерода (сажи). Способ заключается в том, что очистку проводят комбинированным процессом жидкостной экстракции двумя растворителями - полярным и неполярным с последующей азеотропной ректификацией

экстрактной фазы с растворителем, образующим азеотропные смеси с насыщенными углеводородами экстрактной фазы. В качестве полярного растворителя используют N-метилпирролидон, содержащий 8-10 мас.% воды при массовом соотношении к сырью 2-3:1. В качестве неполярного растворителя используют н-гептан или деароматизированную бензиновую фракцию в массовом соотношении к сырью экстракции 0,4-0,5: 1. В качестве азеотропобразующего агента - этиленгликоль при массовом соотношении к сырью экстракции 0,05-0,2:1. Способ позволяет повысить селективность процесса очистки вакуумных газолов от поликлинических аренов, гетероатомных соединений и соединений тяжелых металлов с одновременным получением сырья для производства технического углерода. З табл.

R
U
2
2
1
8
3
6
C
1

C 1
3 6 3 2 2 1 8 3 2 2 1

R U
2 2 2 1 8 3 6 C 1

Изобретение относится к нефтеперерабатывающей промышленности и может быть использовано для очистки вакуумного газоля от ароматических углеводородов, гетероатомных соединений и соединений тяжелых металлов с целью получения высококачественного сырья для процессов гидрокрекинга и каталитического крекинга. Одновременно по предлагаемому способу может быть получен ароматический концентрат, содержащий более 98 мас.% ароматических соединений и являющийся высококачественным сырьем для производства технического углерода (сажи).

Ароматический концентрат может также использоваться в качестве высокоароматизированного пластификатора резиновых смесей на основе полярных каучуков.

Вакуумные газоли служат сырьем процессов гидрокрекинга и каталитического крекинга, к которому предъявляются достаточно жесткие требования по содержанию полициклических ароматических углеводородов, гетероатомных соединений и тяжелых металлов. Повышенное их содержание в вакуумных газолях снижает технико-экономические показатели крекинг-процессов: приводит к усиленному коксообразованию, ускоренной дезактивации катализаторов, снижению степени конверсии сырья и выхода бензиновых фракций, низкому качеству получаемых топлив [Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V.37. N12. P.4637-4640].

Известен способ очистки вакуумных газолей с целью получения смазочных масел, эксплуатационные свойства которых, как и сырья для крекинг-процессов, снижаются при повышенном содержании полициклических ароматических углеводородов и гетероатомных соединений, жидкостной экстракцией с использованием селективных растворителей - фенола, фурфурова, N-метилпирролидона [Казакова Л. П., Крейн С.Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. М.: Химия, 1978].

Общий недостаток процессов селективной очистки масляных фракций одним полярным экстрагентом - невысокая концентрация аренов в экстракте 75-80 мас. %.

Наиболее близок по технической сущности и достигаемому эффекту способ очистки нефтяных фракций нефти двумя несмешивающимися растворителями - полярным и неполярным: N-метилпирролидоном и гексаном (или гептаном) [Заявка ФРГ 3207404, 1983; РЖХим 1984, 15П233П].

Основным недостатком этого способа является невозможность одновременного получения нефтяного масла, удовлетворяющего современным требованиям, и высокоароматизированных экстрактов, что не позволяет использовать их в качестве сырья для получения технического углерода.

С целью повышения селективности процесса очистки вакуумных газолей от полициклических аренов, гетероатомных соединений и соединений тяжелых металлов с одновременным получением сырья для технического углерода с высоким индексом корреляции предлагается использовать комбинированный процесс экстракции

вакуумного газоля двумя растворителями: N-метилпирролидоном и н-гептаном (или деароматизированной бензиновой фракцией) с азеотропной ректификацией экстрактной фазы. Этиленгликоль вводится в качестве азеотропобразующего компонента в экстрактную фазу.

В табл. 1 приведена характеристика вакуумного газоля, являющегося сырьем для каталитического крекинга и гидрокрекинга, полученного с установки первичной перегонки нефти.

Селективная очистка вакуумного газоля проводилась противоточной экстракцией двумя растворителями (табл. 2): N-метилпирролидоном и гептаном (опыт 1) или деароматизированной бензиновой фракцией 62-105°C (опыт 2). На стадии регенерации растворителей из экстрактной фазы в опытах 1 и 2 добавлялся азеотропобразующий компонент этиленгликоль.

Результаты экстракционной очистки вакуумного газоля по предлагаемому способу с использованием азеотропного концентрирования экстракта с этиленгликолем (опыты 1 и 2) и без использования этиленглиоля (опыт 3) приведены в табл.3 (остальные условия проведения опыта 3 аналогичны опыту 1).

Как следует из данных, приведенных в табл.3, использование этиленглиоля (10 мас. % на N-метилпирролидон) приводит к снижению потерь с экстрактной фазой насыщенных углеводородов, которые являются цennыми компонентами для последующих процессов гидрокрекинга или каталитического крекинга. Так, концентрация ароматических углеводородов в экстракте повышается с 94.4 до 99.1 мас. %, т.е. потери насыщенных углеводородов с экстрактом при применении азеотропной ректификации экстрактной фазы снизились с 5.6% до 0.9%.

Индекс корреляции ароматического концентрата, полученного по предлагаемому способу, служащий важнейшим показателем пригодности сырья для получения технического углерода, почти на 10 пунктов выше, чем по прототипу.

Таким образом, азеотропная ректификация экстрактной фазы с этиленгликолем приводит к улучшению качества рафината как сырья для крекинг-процессов, так и к повышению качества экстракта как сырья для производства технического углерода (сажи).

Пример 1 (табл. 3, опыт 1). В нижнюю часть насадочной колонны экстракционной колонны эффективностью 5 теоретических ступеней подают при температуре 60°C вакуумный газоль (расход 100 г/ч) и гептан (40 г/ч), а в верхнюю часть - N-метилпирролидон с 10 мас.% воды (расход 200 г/ч). В результате противоточной экстракции после выхода на стабильный режим отбираются одновременно балансовые количества экстрактной и рафинатной фаз (210.8 г и 129.2 г соответственно).

Из рафинатной фазы на ректификационной колонне (20 теор. тарелок) отгоняют азеотроп гептана с водой, затем под вакуумом N-метилпирролидон. Кубовый остаток - углеводородная часть (рафинат) - промывают водой и анализируют. Получено 87.4 г рафината, содержащего 49.1 мас.%

C 1
2 2 1 8 3 6
? 2 2 1 R U

R U 2 2 2 1 8 3 6 C 1

сульфирующихся соединений.

В экстрактную фазу добавляют 5 г этиленгликоля и на ректификационной колонне эффективностью 10 теоретических тарелок отгоняют последовательно азеотроп гептана с водой, азеотропные смеси этиленгликоля с насыщенными углеводородами экстрактной фазы и затем под вакуумом N-метилпирролидон.

Азеотропная смесь этиленгликоля с насыщенными углеводородами после охлаждения разделяется на два слоя. Верхний слой - насыщенные углеводороды (0.6 г) направляют в рафинат. Общий выход рафината (88 г) - высококачественного сырья для крекинг-процессов - составил 88.0 мас.% на сырье экстракции.

Кубовый остаток (12 г) содержит 99.1 мас.% сульфирующихся соединений, имеет индекс корреляции 124 и может быть использован как высококачественное сырье для производства сажи.

Пример 2

В нижнюю часть насадочной экстракционной колонны эффективностью 5 теоретических ступеней подают при температуре 60°C вакуумный газойль (расход 100 г/ч) и деароматизированную бензиновую фракцию (50 г/ч), а в верхнюю часть - N-метилпирролидон с 8 мас.% воды (расход 300 г/ч). В результате противоточной экстракции после выхода на стабильный режим отбираются одновременно балансовые количества экстрактной и рафинатной фаз (314.1 г и 135.9 г соответственно).

Из рафинатной фазы на ректификационной колонне (20 теор. тарелок) отгоняют азеотроп бензиновой фракции с водой, затем под вакуумом N-метилпирролидон. Кубовый остаток - углеводородная часть (рафинат) - промывают водой и анализируют. Получено 80 г рафината, содержащего 45.5 мас.% сульфирующихся соединений.

В экстрактную фазу добавляют 20 г этиленгликоля и на ректификационной

колонне, эффективностью 10 теоретических тарелок отгоняют последовательно азеотроп гептана с водой, азеотропные смеси этиленгликоля с насыщенными углеводородами экстрактной фазы и затем под вакуумом N-метилпирролидон.

Азеотропная смесь этиленгликоля с насыщенными углеводородами после охлаждения разделяется на два слоя. Верхний слой - насыщенные углеводороды (0.9 г) направляют в рафинат. Общий выход рафината (80.9 г) - высококачественного сырья для крекинг-процессов - составил 80.9 мас.% на сырье экстракции.

Кубовый остаток (19.1 г) содержит 96.3 мас.% сульфирующихся соединений, имеет индекс корреляции 120 и может быть использован как высококачественное сырье для производства сажи.

Формула изобретения:

Способ очистки вакуумного газойля с одновременным получением высококачественного сырья для процессов гидрокрекинга и каталитического крекинга, а также высококонцентрированных ароматических экстрактов - сырья для производства технического углерода (сажи), отличающийся тем, что очистку проводят комбинированным процессом жидкостной экстракции двумя растворителями - полярным и неполярным с последующей азеотропной ректификацией экстрактной фазы с растворителем, образующим азеотропные смеси с насыщенными углеводородами экстрактной фазы, причем в качестве полярного растворителя используют N-метилпирролидон, содержащий 8-10 мас.% воды при массовом соотношении к сырью 2:3:1, в качестве неполярного растворителя используют н-гептан или деароматизированную бензиновую фракцию в массовом соотношении к сырью экстракции 0,4-0,5:1, в качестве азеотропобразующего агента - этиленгликоль при массовом соотношении к сырью экстракции 0,05-0,2:1.

R U 2 2 2 1 8 3 6 C 1

45

50

55

60

RU ? 2 2 1 8 3 6 C 1

Таблица 1

Характеристика вакуумного газойля

Показатели	Вакуумный газойль
Пределы кипения, °С	350-510
Плотность ρ_4^{30}	0,915
Содержание сульфирующихся, мас.%	54,8
Содержание серы, мас.%	1,18
Содержание металлов, мас.% (W, V, Ni, Fe)	$3 \cdot 10^4$
Коксуюмость, мас.%	0,90
Индекс корреляции	50,6

Таблица 2

Условия экстракционной очистки тяжелого вакуумного газойля

Показатель	Опыт 1	Опыт 2
Число теоретических ступеней	5	3
Температура, °С	60	60
Содержание воды в N-метилпирролидоне, мас.%	10	8
Масс. соотношение N-МП : сырье	2 : 1	3 : 1
Масс. соотношение неполярный растворитель : сырье	0,4 : 1	0,5 : 1
Масс. соотношение этиленгликоль : сырье	0,05 : 1	0,2 : 1

Таблица 3

Результаты экстракционной очистки вакуумного газойля

Показатели	С азеотропным концентрированием экстракта		Без азеотропной ректификации экстрактной фазы (опыт 3)
	Опыт 1	Опыт 2	
Рафинат			
Выход рафината, мас.%	88,0	80,85	87,4
Содержание сульфирующихся, мас.%	48,8	45,0	49,1
Содержание серы, мас.%	0,78	0,51	0,80
Коксуюмость, мас.%	0,77	0,41	0,8
Плотность при 20°C	0,895	0,890	0,896
Содержание металлов, мас.% (W, V, Ni, Fe)	$1,85 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^4$
Ароматический концентрат			
Выход ароматического концентрата (экстракта), мас.%	12,0	19,1	12,6
Содержание сульфирующихся, мас.%	99,1	96,3	94,4
Содержание серы, мас.%	3,9	4,0	3,78
Плотность при 20°C	1,07	1,06	1,05
Индекс корреляции	124	120	114,6
Коксуюмость, мас.%	1,85	1,73	1,44
Экстракт			

R U 2 2 2 1 8 3 6 C 1